

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-219108

(43)公開日 平成10年(1998)8月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	B
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	
	59/42	59/42	
	59/50	59/50	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平9-26694

(22)出願日 平成9年(1997)2月10日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 小川 哲夫

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 吉武 淳也

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 瀬古 健治

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 塗料、印刷、液晶配向膜等の分野に特に有用な、塗装作業性に優れ、低温焼付けが可能で、形成する被膜が化学的に安定で、耐熱性に優れる被膜を容易に形成できる耐熱性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 テトラカルボン酸二無水物とポリアミンのモル比(r)が $1.43 > r > 1.02$ 又は $0.98 > r > 0.70$ の範囲内で反応させて得られる有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂(A)及び分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(B)を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラカルボン酸二無水物とポリアミンのモル比 (r) が $1.43 > r > 1.02$ 又は $0.98 > r > 0.70$ の範囲内で反応させて得られる有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂 (A) 及び分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (B) を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性樹脂組成物に関し、詳しくは、1分子中にカルボキシル基又はアミノ基を有する、有機溶剤に可溶性のポリイミド樹脂、及びエポキシ化合物を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物に関する。本発明の組成物は、塗料組成物、液晶配向膜形成材料、フィルムなどの用途に好適に使用される。

【0002】

【従来技術及びその課題】 一般にポリイミド樹脂は有機溶剤に溶けにくい。そのために前駆体であるポリアミンの溶液として塗布し、高温で長時間加熱処理してイミド化反応を行なうことにより、最終被膜を得る。この場合、被塗物も高温に長時間さらされるために、なんらかの損傷を受けることが多く、被塗物が限定されてしまう。

【0003】 一方、組成を工夫することにより、有機溶剤に可溶性のポリイミド樹脂が得られている。例えば、特開平7-154042号公報や特開平7-224150号公報には、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂とエポキシ化合物を併用した組成物が提案されている。しかしながら、ここで開示されているポリイミド樹脂は、製造する際のテトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比が1に近いものであり、できるだけ高分子量のものであり、生成するポリイミドワニスの粘度が高くなり、作業性に問題があった。そのために、塗装作業性に優れ、かつ低温での焼付けが可能で、接着性、耐熱性、耐薬品性に優れた材料の開発が強く望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、1分子中にカルボキシル基又はアミノ基を有し、特定の分子量を有する、有機溶剤に可溶性のポリイミド樹脂、及びエポキシ化合物を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物が、塗装作業性に優れ、形成する被膜は架橋構造を有するために化学的に安定で、耐熱性に優れた被膜を容易に形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】 本発明の目的は、塗料、印刷、液晶配向膜、フィルム等の分野に特に有用な、塗装作業性に優れ、低温焼付けが可能で、形成する被膜が化学的に安定で、耐熱性に優れた被膜を容易に形成できる、有機溶剤

に可溶なポリイミド樹脂とエポキシ化合物を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】 本発明によると、テトラカルボン酸二無水物とポリアミンのモル比 (r) が $1.43 > r > 1.02$ 又は $0.98 > r > 0.70$ の範囲内で反応させて得られる有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂 (A) 及び分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(B) を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物が提供される。

【0007】

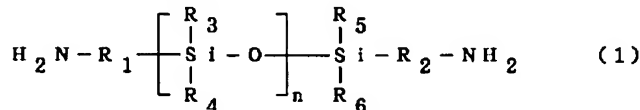
【発明の実施の形態】 本発明の有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂 (A) は、テトラカルボン酸二無水物とポリアミンのモル比 (r) が $1.43 > r > 1.02$ 又は $0.98 > r > 0.70$ の範囲内で反応させて得られるポリイミド樹脂である。

【0008】 テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ピロメリット酸二無水物等を挙げることができ、それらを単独、或いは、混合物として使用することができる。ポリアミンとしては、例えば、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、2, 2, 4-トリメチルヘキサジアン、2, 4, 4-トリメチルヘキサジアン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、等の鎖状脂肪族アミン；

4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、メンセンジアミン、1, 4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ビヘラジン、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン；メラミン、ベンゾグアナミン、N, N-ジアリルメラミン、2, 4-ジアミノ-6-ビニル-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン骨格を有する化合物；2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、

3

2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、メタフェニレンジアミン、 *



【0010】(但し、式中の R_1 及び R_2 は2価の炭化水素基を示し、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は低級アルキル基又はフェニル基を示し、 n は3~60の整数を示す)で示されるジアミノポリシロキサン等を挙げることができ、それらを単独、或いは、混合物として使用することができる。

【0011】上記一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサンとしては、式中の R_1 及び R_2 が炭素数2~6個、特に3~5個の「複数のメチレン基」、又はフェニレン基からなる2価の炭化水素残基であり、 R_3 ~ R_6 がメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~5の低級アルキル基又はフェニル基であることが好ましく、更に、 n が3~60の整数、特に5~20、更に好ましくは5~15程度であることが好ましい。 R_1 ~ R_6 の炭素数が多すぎたり、 n の数が大きすぎると反応性が低下したり耐熱性が悪くなったり、得られるポリイミド樹脂の分子量が低くなったり有機溶剤に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったりするので前記程度のものが適当である。一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサンの具体例としては、 ω 、 ω' -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 ω 、 ω' -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 ω 、 ω' -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 ω 、 ω' -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 ω 、 ω' -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン等を好適に挙げることができる。

【0012】本発明の有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂(A)は、上記のテトラカルボン酸二無水物とポリアミンを、テトラカルボン酸二無水物とポリアミンのモル比(r)が

1.43> r >1.02又は0.98> r >0.70好ましくは、

1.20> r >1.04又は0.96> r >0.83の範囲内で反応させて得ることができる。

【0013】 r が1.43以上や0.70以下の場合には生成するポリイミド樹脂の分子量が低くなり、硬化塗

4

* 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2', 3, 3'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α 、 α' -ビス(4-アミノフェニル)- p -ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン；一般式(1)

【0009】

【化1】

膜の機械特性や耐薬品性が低下する。逆に、 r が0.98以上1.02以下の場合には、生成するポリイミド樹脂の分子量が大きくなり、粘度が高くなって塗装作業性が低下し、硬化塗膜の架橋構造が弱くなり、耐薬品性や機械特性の低下を招く。

【0014】本発明において、上記のテトラカルボン酸二無水物とポリアミン以外に、2級のジアミン化合物や多価アルコール、トリメリット酸無水物、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、モノアミン化合物を上記の r の範囲内であればポリイミド樹脂(A)の製造の際に用いてもよい。

【0015】上記のテトラカルボン酸二無水物とポリアミンとの反応は、極性溶剤中で公知の方法で行なわれる。該極性溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホリアミド等の硫黄原子を含有する溶剤；クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール系溶剤；メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系溶剤；ピリジン、テトラメチル尿素等を挙げることができる。これらの極性溶剤は、1種類にも用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記極性溶剤と相溶性がある非極性溶剤を混合して使用してもよい。該非極性溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素を挙げることができる。混合溶剤における非極性溶剤の割合は、30重量%以下であることが好ましい。非極性溶剤の割合が30重量%以上では溶剤の溶解力が低下し、テトラカルボン酸二無水物が析出する恐れがあるため好ましくない。テトラカルボン酸二無水物とポリアミンとの反応は、ポリアミン成分を前述の反応溶

剤に溶解し、テトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0016】このようにして得たポリアミック酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミド樹脂にする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク(Dean-Stark)管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としては、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、β-ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0017】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起こり、水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0018】本発明では、得られたポリイミド樹脂溶液にそのままエポキシ化合物(B)を添加し、耐熱性樹脂組成物溶液とすることができる。

【0019】本発明において使用されるエポキシ化合物(B)としては、分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であればよく、例えば、一官能性または多官能性のエポキシ化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の芳香族ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物またはこれらのジグリシジルエーテル化物と上記ビスフェノール類との重合体、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、これらの水素添加物または核ハロゲン化物、エポキシ基含有ポリシロキサン、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、またこれらのエポキシ樹脂の有機酸等による部分的変性物、エポキシ基含有不飽和単量体の重合体又は他の不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0020】エポキシ化合物(B)の配合量は、前記ポリイミド樹脂(A)の固形分100重量部に対して2~200重量部、特に5~70重量部の範囲内にあることが好ましい。2重量部未満では、塗膜の架橋密度が低く、耐薬品性や機械特性が低下し、逆に200重量部を越えるとポリイミド樹脂(A)の耐熱性を損なうこととなるので好ましくない。

【0021】本発明の耐熱性樹脂組成物は、必要に応じて、ポリイミド樹脂(A)とエポキシ化合物(B)の硬化触媒を含有することができる。該硬化触媒の種類としては、それ自体公知の硬化触媒、例えばイミダゾール類、第1~3級アミン類、第4級アンモニウム塩類、第

4級ホスホニウム塩類、第3級スルホニウム塩類、トリフェニルフォスフィン類、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類、水酸基を有するフェノールノボラック型硬化触媒(明和化成(株)社製、フェノールノボラック：H-1、H-5等)等の重付加型硬化触媒、有機過酸化物、またはこれらの基を樹脂に導入したもの等を挙げることができる。

【0022】上記の硬化触媒の使用量は、エポキシ化合物(B)100重量部に対して一般に0.01~90重量部、好ましくは0.03~80重量部である。

【0023】本発明の耐熱性樹脂組成物は、更に必要に応じて、顔料等の無機又は有機充填剤、補助的な架橋を行なう目的で公知の架橋剤、例えばメラミンまたは尿素-ホルマリン縮合系化合物やイソシアネート系化合物を含有することができる。

【0024】本発明の耐熱性樹脂組成物の固形分濃度は5~70重量%が適当であり、耐熱性樹脂組成物を調整するために使用する溶剤としては前記したポリイミド樹脂(A)を製造する際に使用したものが好適に用いられるが、それ以外に、本発明の耐熱性樹脂組成物を構成する成分が沈降や凝集を起こさないかぎり、従来公知の有機溶剤を特に制限なく使用できる。また、本発明の耐熱性樹脂組成物は中和して使用することもでき、この時、希釈剤として水を使用することができる。

【0025】本発明の耐熱性樹脂組成物は、ディップ、スプレー、静電塗装、ロールコーター、バーコーター、印刷、電着等公知の塗装方法で各種被塗物に塗装され、20~250℃で5~120分で焼き付けることにより、硬化塗膜を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明組成物によれば、低い温度の焼付けで、機械特性や銅板に対する付着性及耐薬品性に優れた架橋塗膜を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0028】以下に示す製造例及び比較製造例において使用した化合物の略号は次のとおりである。

【0029】NMP：N-メチル-2-ピロリドン
MED：4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン
TMD：2,2,4-トリメチルヘキサジアンジンと2,4,4-トリメチルヘキサジアンジンの混合物
BTDA：ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
また、酸二無水物とジアミンの配合量は市販の原料についてそれぞれ酸価とアミン価を測定し、その値から決定した。

【0030】製造例1 ポリイミドワニス(A-1)の製造

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにNMP932部及びMED284部(1モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA338部(1.05モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、トルエン120部を加えて約1時間で180℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-1)を得た。得られたポリイミドワニス(A-1)の粘度はガードナー粘度計でV、固形分は35%、固形分酸価は19.1、アミン価は0であった。

【0031】製造例2 ポリイミドワニス(A-2)の製造

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにNMP962部及びMED284部(1モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA354部(1.1モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、トルエン120部を加えて約1時間で180℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-2)を得た。得られたポリイミドワニス(A-2)の粘度はガードナー粘度計でW、固形分は35%、固形分酸価は37.3、アミン価は0であった。

【0032】製造例3 ポリイミドワニス(A-3)の製造

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにNMP845部、MED142部(0.5モル)及びTMD79部(0.5モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA354部(1.1モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、トルエン120部を加えて約1時間で180℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-3)を得た。得られたポリイミドワニス(A-3)の粘度はガードナー粘度計でW、固形分は35%、固形分酸価は41.6、アミン価は0であった。

【0033】製造例4 ポリイミドワニス(A-4)の製造

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにNMP980部及びMED284部(1モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA293部(0.91モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、トルエン120部を加えて約1時間で180℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-4)を得た。得られたポリイミドワニス(A-4)の粘度はガードナー粘度計でT、固形分は3

5%、固形分酸価は0、アミン価は17であった。

【0034】製造例5 ポリイミドワニス(A-5)の製造

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにシクロヘキサノン1053部及びMED284部(1モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA354部(1.1モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、約1時間で160℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-5)を得た。得られたポリイミドワニス(A-5)の粘度はガードナー粘度計でY、固形分は35%、固形分酸価は37.3、アミン価は0であった。

【0035】製造例6 ポリイミドワニス(A-6)の製造

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにNMP879部、MED220部(0.775モル)及びメラミン19部(0.15モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA354部(1.1モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、トルエン120部を加えて約1時間で180℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-6)を得た。得られたポリイミドワニス(A-6)の粘度はガードナー粘度計でM、固形分は35%、固形分酸価は40.3、アミン価は0であった。

【0036】製造例7 ポリイミドワニス(A-7)の製造(比較用)

攪拌機、温度計、水分離器／玉付き冷却管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口ガラス製フラスコにNMP903部及びMED284部(1モル)を仕込み、窒素を吹き込み、激しく攪拌しながらBTDA322部(1モル)を加えた。続いて60℃に2時間保ち、トルエン120部を加えて約1時間で180℃に昇温し、攪拌しながら発生する水を除去した。4時間後、水がほとんど発生しなくなったので冷却し、ポリイミドワニス(A-7)を得た。得られたポリイミドワニス(A-7)の粘度はガードナー粘度計でZ7以上、固形分は35%、固形分酸価は1.7、アミン価は0であった。

【0037】実施例1～10及び比較例1～3

上記の製造例1～7で得たポリイミドワニス(A-1)～(A-7)を用いて表1のように配合した。

【0038】表1における(注1)及び(注2)は次のとおりである。

【0039】(注1)

828EL:エポキシ化合物、油化シェル(株)社製、エポキシ当量180。

【0040】ESC N-195:クレゾールノブラック

型エポキシ樹脂、住友化学（株）社製、エポキシ当量200。

【0041】TETRAD-X：エポキシ化合物、三菱瓦斯化学（株）社製、エポキシ当量99。

【0042】(注2)

C11Z：イミダゾール系硬化触媒、四国化成（株）社製。

【0043】TBAB：硬化触媒、テトラブチルアンモニウムブロマイド。

【0044】DBU：硬化触媒、1, 8-ジアゾビスクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7。表1で得た組成物を、静電塗装により銅板(銅厚0. 2 mm)及びブリキ板上に塗布し、150℃で30分間焼き付けた(膜厚約30ミクロン)。ブリキ板に塗装したものは、水銀を用いてブリキ板から剥がすことによりフリーフィルムを得、引っ張り特性を調べた。銅板に塗装したものは、エリクセン試験、ガラス転移温度 T_g 及びゲル分率を測定した。これらの結果を併せて表1に示した。尚、比較例1の組成物は粘度が非常に高く、静電塗装することが困難であったので、アプリケーションで塗装した。

【0045】表1における試験方法は以下のとおりであ*

* する。

【0046】**破断強度**：恒温槽付万能引張試験機（島津製作所オートグラフS-D型）を用い、長さ20mm、幅5mmの試料につき、温度20℃において、引張速度20mm/分で測定したときの値である。

【0047】伸び率：恒温槽付万能引張試験機（島津製作所オートグラフS-D型）を用い、長さ20mm、幅5mmの試料につき、温度20℃において、引張速度20mm/分で引っ張り、塗膜が切れたときの元の長さに対する％である。

【0048】エリクセン試験：JIS K-5400により測定した。実施例1～10は銅板が割れても（7mm）、剥離は認められない。

【0049】ガラス転移温度 T_g ：TMAにより測定した。

【0050】ゲル分率：アセトン／シクロヘキサノン＝
70／30（得られたポリイミドを無限希釈可能な溶剤
組成）で8時間煮沸し、重量変化より求めた。

【0051】

【表 1】

表 1

			実 施 例										比 較 例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
配 合 (固形分量重量部)	ポリイミド 樹脂	A-1	100												
		A-2		100						100	100	100		100	
		A-3			100										
		A-4				100									100
		A-5					100								
		A-6						100							
		A-7											100		
	エポキシ 化合物 (注1)	828EL	6.1	12.0	13.3	10.7	12.0	12.9				12.0	12.0		
		ESCN-195 TETRAD-X							13.3		6.6	100			
硬化触媒 (注2)	C11Z	1	1	1	1		1	1			1		1		
	DBU TBAD					1						1			
評価	引-張り特性	破断強度 (Kg/cm ²)	1500	1700	1100	1300	1700	1400	1800	1700	1000	1700	800	200	200
		伸び率 (%)	20	15	13	12	13	11	10	12	8	15	5	2	1
	エリクセン試験 (mm)		7<	7<	7<	7<	7<	7<	7<	7<	7<	7<	5	1>	1>
		ガラス転移温度Tg (℃)	220	230	190	240	230	230	240	240	180	220	220	150	150
		ゲル分率 (%)	98	98	99	98	99	99	99	99	99	99	13	0	0



HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10219108

Publication date: 1998-08-18

Inventor: OGAWA TETSUO; YOSHITAKE JUNYA; SEKO KENJI

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international: C08L79/08; C08G59/40; C08G59/42; C08G59/50; C08L63/00

- european:

Application number: JP19970026694 19970210

Priority number(s):

Abstract of JP10219108

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant resin composition. which is esp. useful in the fields of coating materials, printing, aligned liq. crystal films, etc., is excellent in coatability, can be baked at a low temp., and can easily form a chemically stable, heat-resistant film.

SOLUTION: This composition. contains, as the essential ingredients, an org.- solvent-soluble polyimide resin (A) obtd. by reacting a tetracarboxylic dianhydride with a polyamine in a molar ratio (r) satisfying the relation: $1.43 > r > 1.02$ or $0.98 > r > 0.70$ and an epoxy compd. (B) having at least one epoxy group in the molecule.